RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNG DES TRIBUTYLAMMONIUMDEKAWOLFRAMATS

$[HN(C_4H_9)_3]_4W_{10}O_{32}$

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Schiller

aus Berlin

1973

RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNG DES TRIBUTYLAMMONIUMDEKAWOLFRAMATS $[HN(C_4H_9)_3]_4W_{10}O_{32}$

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
WOLFGANG SCHILLER
aus Berlin

1.Gutachter: Professor Dr.J.Fuchs
2.Gutachter: Professor Dr.H.Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 27.8.1973
Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr.J.Fuchs durchgeführt.

Herrn Professor Dr.J.Fuchs danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und für die hilfreiche Unterstützung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Professor Dr.H.Hartl für die zahlreichen Ratschläge und für die stetige Bereitschaft zur Diskussion, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ausserdem danke ich Herrn Professor Dr.K.Plieth für die Überlassung von Institutseinrichtungen sowie seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung einiger Rechenprogramme.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Die Ermittlung der Kristallstruktur von $[HN(C_4H_9)_3]_4W_{10}O_{32}$	3
2.1.	Vorbereitung der Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse	3
2.2.	Bestimmung der Zellparameter	4
2.3.	Messung der Reflexintensitäten	5
2.4.	Korrektur der Daten	6
2.5.	Ermittlung der Wolframparameter aus Pattersondiagrammen	6
2.5.1.	Lösung des Pattersondiagrammes nach Harker	6
2.6.	Neuer Datensatz	13
2.7.	Differenzfouriersynthese	14
3.	Das Strukturmodell	22
3.1.	Beschreibung des Modells	22
4.	Diskussion der Bindungsabstände und - Winkel	24
5.	Die thermische Bewegung der Atome	31
6.	Zusammenfassung	33
7.	Literaturverzeichnis	34
8.	Tabelle der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren	36
9.	Anhang	42

1. Einleitung

Das beim Ansäuern einer Alkaliwolframatlösung ausfallende Oxidhydrat $WO_3 \times 2H_2O$ ist das Endprodukt einer Anzahl von Kondensationsvorgängen, deren niedermolekulare Zwischenstufen als Polyanionen bezeichnet werden. Die meisten dieser Polyanionen sind sehr kurzlebig und lassen sich bestenfalls durch physikalisch- chemische Methoden nachweisen.
Einige Polyanionen können aber auch in Form kristalliner Salze abgefangen werden und somit röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Leider ist das bisher vorliegende experimentelle Material noch keineswegs ausreichend, um den Reaktionsverlauf vom Monowolframat zum Oxidhydrat verstehen zu können. Über die strukturellen Veränderungen, die sich hierbei vollziehen, wurde bereits viel diskutiert, besonders aufgrund kinetischer Messungen und allgemeiner Betrachtungen darüber, welche Polyanionenstrukturen nach Erfahrungen an ähnlichen Verbindungsklassen stabil sein könnten (1-6).
Die Untersuchungen dieser Polyanionen werden durch ihre Instabilität stark erschwert. Lässt man eine angesäuerte Wolframatlösung einige Zeit stehen, so wandeln sich die primär entstehenden Polyanionen über Zwischenprodukte in stabile Endprodukte um. Nur diese sind aus wässriger Lösung in kristalliner Form erhältlich und der Strukturanalyse zugänglich. Bekannt ist bisher die Struktur des Parawolframats Z, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, das sich aus dem Parawolframat A $(HW_6O_{21}.aq)^{5-}$ über das Parawolframat B bildet, und die Struktur des "echten" Metawolframats $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, das aus einem primären Ansäuerungsprodukt über die Stufe des γ - Metawolframats entsteht. Das Primärprodukt, das beim raschen Ansäuern einer Alkaliwolframatlösung $(1{,}6H^+/WO_4^{2-})$ entsteht, wurde von G.Jander und U.Kruerke (7) als Metawolframat A bezeichnet und für ein Hexawolframat gehalten. K. Glemser und Mitarb. (8) nennen es Polywolframat Y und formulieren es aufgrund einer Molgewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge (Geschwindigkeitslauf) als Dodekawolframat $W_{12}O_x(OH)_y^{z-}$. Chauveau et al. (9) erhielten durch Fällung einer eisgekühlten Natriumwolframatlösung $(2H^+/WO_4^{2-})$ mit gesättigter Kaliumchloridlösung ein amorphes, gelblich gefärbtes Kaliumsalz, dessen

wässrige Lösung die Eigenschaften des Polywolframats Y zeigt. Aufgrund der Molgewichtsbestimmungen von O.Glemser und der Elementaranalyse wurde dieses Kaliumpolywolframat Y als Pentakaliumhydrogendodekawolframat-4-Wasser, $K_5HW_{12}O_{39} \cdot 4H_2O$, formuliert. K.F.Jahr und J.Fuchs (1o) konnten zeigen, dass diese Verbindung auch bei der Hydrolyse von Wolfram(VI)säuretetraalkylester in Gegenwart von Trialkylaminen, sowie durch Fällung von Polywolframat-Y-Lösung mit neutralen Trialkylammoniumacetat-oder Trialkylammoniumhalogenidlösungen entsteht. J.Fuchs (11) gelang es ferner, durch Molgewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge (Gleichgewichtsmethode) das Molgewicht exakter zu bestimmen. Das Polywolframat Y ist danach ein Dekawolframat, dessen Anion die Formel $W_{1o}O_{32}^{4-}$ hat.
Ziel dieser Arbeit war es, durch eine Röntgenstrukturanalyse den Aufbau dieser ersten Zwischenstufe im Wolframatsystem, die sich in Form kristallisierender Verbindungen abfangen liess, aufzuklären. Gewählt wurde das Tributylammoniumsalz $[HN(C_4H_9)_3]_4W_{1o}O_{32}$. Durch eine möglichst genaue Bestimmung der Wolfram-Wolfram- und Wolfram-Sauerstoff-Abstände sollte auch die Grundlage für eine spätere Normalkoordinatenanalyse geschaffen werden, mit deren Hilfe es möglich ist, die Schwingungsspektren zu berechnen und Kraftkonstanten zu ermitteln.

Die Ermittlung der Kristallstruktur von $[HN(C_4H_9)_3]_4W_{10}O_{32}$

I. Vorbereitung der Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse

s Tributylammoniumdekawolframat wurde durch Umsetzung einer
gesäuerten Natriumwolframatlösung ($1,8H^+/WO_4^{2-}$) mit neutraler
ibutylammoniumacetatlösung erhalten (11). Der Niederschlag ent-
lt dabei noch in geringer Menge Salze anderer Polywolframsäuren,
e aber durch Umkristallisieren leicht entfernt werden können.
nkristalle in brauchbarer Grösse und Qualität wurden durch Um-
istallisieren aus siedendem Alkohol erhalten, wobei die Abküh-
ng des Alkohols über mehrere Tage ausgedehnt wurde. Die Substanz
istallisiert dabei in Form von schwach gelbgefärbten sechseckig-
n Plättchen.

s vorbereitenden Messungen war zu entnehmen, dass die Substanz eine
hr grosse Elementarzelle besitzt. Deshalb wurde mit Cu Kα-Strah-
ng gearbeitet, da hierbei auf den Filmen ein ausreichend grosser
stand zwischen den einzelnen Reflexen bleibt, um zur Intensitäts-
stimmung die integrierende Aufnahmetechnik anwenden zu können.
r für Wolfram in Bezug auf Cu-Kα-Strahlung grosse Massenschwä-
ungskoeffzient (μ=171 cm^2/g) machte es erforderlich, die Kristalle
Kugeln zu schleifen, da die Berechnung der Absorption der Rönt-
nstrahlung für die einzelnen Interferenzen bei vielfältigen, in
nge und Breite unterschiedlichen Kristallen, oft schwierig und
itraubend ist, die Absorption bei Kugeln jedoch an Hand von
bellen (12) ohne weiteres bestimmt werden kann.

diesem Zweck wurden die Kristalle in einem kleinen Zylinder,
ssen Innenwand mit feinem Sandpapier ausgelegt war, und in den
ngential Luft eingeblasen wurde, solange in rotierende Bewegung
rsetzt, bis sie einen Durchmesser von o,3 - o,4 mm erreicht
tten. Die Kristalle, die durch den Staub noch eine sehr rauhe
erfläche aufwiesen, wurden auf einem Objektträger in einer
SO/Alkohol-Mischung mit einer Glaskapillare solange bewegt, bis
ch die rauhe Oberfläche ganz abgelöst hatte und klare Kugeln mit
nem Durchmesser von o,1 - o,2 mm zurückblieben. Da die Substanz
Verwachsungen und Zwillingsbildung neigt, wurden die Kugeln vor
r Befestigung auf Goniometerköpfen im Polarisationsmikroskop auf
nkristallverhalten untersucht.

2.2. Bestimmung der Zellparameter

Zur Bestimmung der Zellparameter und der Raumgruppe wurden von verschiedenen Kristallen Drehkristall-,Weißenberg- und Präzessions-Aufnahmen angefertigt. Danach kristallisiert die Substanz monoklin. Die Flächenstatistik, nach der die Reflexe OKO nur mit k=2n und die Reflexe hOl nur mit h=2n vorhanden sind, führt auf die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14 in der zweiten Aufstellung (13)). Aus den Weißenberg- und Präzessions- Aufnahmen wurden ungefähre Gitterkonstanten ermittelt. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung durch Guinieraufnahmen war nicht möglich, da die einzelnen Interferenzen stark verbreitert auftraten. Offensichtlich wird der Ordnungszustand der kristallinen Phase durch das Mörsern beeinträchtigt. Mörsern der Substanz unter flüssigem Stickstoff erbrachte zwar etwas schärfere Beugungsmaxima, doch waren die einzelnen Interferenzen noch immer zu verwaschen, um genau vermessen werden zu können. Zur genauen Gitterkonstantenbestimmung wurde deshalb das Verfahren von C.L.Christ (14) angewandt. Bei dieser Technik wird auf den beiden Rändern einer Weißenbergaufnahme nachträglich eine Debye-Scherreraufnahme mit einer Eichsubstanz (Ag-Draht oder Si-Pulver) aufgenommen, sodass die Filmschrumpfung berücksichtigt werden kann. Auf zwei, nach dieser Methode aufgenommenen Weißenbergaufnahmen mit unterschiedlichen Drehachsen (a-Achse und b-Achse), liessen sich bei hohen Beugungswinkeln 51 Reflexe jeweils für α_1 und α_2 ausmessen. Die Beugungswinkel dieser Reflexe wurden um den Schrumpfungsfaktor korrigiert und mit den vorläufig berechneten Parametern dem Least-Squares Programm PARAM (X-Ray 63 System (15)) zur Verfeinerung zugeführt. Die endgültigen Gitterkonstanten mit den dazugehörigen Fehlern sind (16):

$$a = 12{,}149 \pm 0{,}006 \text{ Å}$$
$$b = 13{,}185 \pm 0{,}006 \text{ Å}$$
$$c = 24{,}849 \pm 0{,}013 \text{ Å}$$
$$\beta = 95{,}36 \pm 0{,}1^{o}$$
$$V = 3963{,}1 \text{ Å}^3$$

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Als Flüssigkeit wurde eine Mischung von Bromoform/Alkohol verwendet. Die Dichte beträgt:

$$d_{Schw} = 2,59 \quad g\ cm^{-3}$$

Eine pyknometrische Dichtebestimmung in Wasser, bei der die Substanz nicht vollständig benetzt wurde, ergab:

$$d_{Pyk} = 2,48 \quad g\ cm^{-3}$$

Bei Annahme von 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt die berechnete Dichte:

$$d_{Rönt} = 2,59 \quad g.\ cm^{-3}.$$

Der Absorptionskoeffizient der Substanz für Cu-Kα- Strahlung beträgt:

$$\mu = 272,8 \quad cm^{-1}.$$

2.3. Messung der Reflexintensitäten

Die für die integrierten 'equi-inclination'- Weißenbergaufnahmen (Nonius- Weißenbergkamera, Cu-Kα- Strahlung, Ni-Filter) ausgewählte Kugel hatte einen Durchmesser von o,11 mm (μR = 1,47). Es wurden Aufnahmen der nullten bis einschliesslich der achten Schichtlinie angefertigt. Drehachse war die a-Achse. Damit möglichst viele Reflexe in dem für die Intensitätsbestimmung günstigen linearen Schwärzungsbereich liegen, wurde für jede Schichtlinie die multiple-film-technique (3 Filme hintereinander) angewandt. Die Filme wurden jeweils 8o h 45' belichtet und unter standardisierten Bedingungen entwickelt. Die relativen Reflexintensitäten wurden durch Photometrieren der Filme mit dem Mikrodensitometer der Firma Joyce-Loebl erhalten. Die Intensitäten der schwachen Reflexe, die auf diese Weise nicht messbar waren, wurden visuell geschätzt. Als Vergleich diente die Skala der gemessenen Intensitäten, die in Richtung der schwachen Reflexe extrapoliert wurde. Die stärksten Reflexe, die auch auf dem dritten Film noch Intensitäten aufwiesen, die ausserhalb des linearen Bereichs der Filmschwärzung lagen, wurden auf Werte angeglichen,

die sich bei strenger Linearität ergeben würden. Ermittelt wurden diese Werte, indem graphisch die gemessenen Intensitäten gegen die Intensitäten aufgetragen wurden, die sich durch Multiplikation der auf dem dritten Film noch linearen Schwärzung mit dem Schwächungskoeffizienten zwischen den einzelnen Filmen ergaben. Für den linearen Bereich ergibt sich hierbei eine Gerade, die im nichtlinearen Bereich in eine Kurve übergeht. Lag die gemessene Intensität auf dieser Kurve, wurde sie auf den Wert der Geraden angehoben. Von den 1272 kristallographisch ungleichwertigen Reflexen im Winkelbereich $0^{o} < \theta < 40^{o}$ lagen 362 unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze (I(hkl) = 0).

2.4. Korrektur der Daten

Zur Strukturbestimmung wurden, wenn nicht anders angegeben, die Programme des X-Ray 63 Systems (15) bzw. X-Ray 67 Systems (17) verwendet. Die Rechnungen wurden an der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt und an der IBM 360 des Lehrstuhls für Informatorik der TU Berlin durchgeführt. Die relativen Strukturfaktoren wurden aus den gemessenen Intensitäten durch Berücksichtigung des Lorentz-Polarisations- und Absorptionsfaktors berechnet. Eine Korrektur für Extinktion wurde nicht durchgeführt. Für die Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Atomformfaktorkurven nach Hermann, Lea und Skilmann (18) benutzt, wobei für alle Atome der ungeladene Zustand angenommen wurde. Zur Korrektur für die anomale Dispersion des Wolframs wurden die Werte von D.T. Cromer (19) verwendet.

2.5. Ermittlung der Wolframparameter aus Pattersondiagrammen

2.5.1. Lösung des Pattersondiagrammes nach Harker

Da die reale Zelle mit der Symmetrie $P2_1/c$ in der Pattersonzelle die Symmetrie P2/m (2o) besitzt, war es ausreichend, ein Viertel des Pattersonraumes zu berechnen (u von 0 bis 1,o; v von 0 bis o,5 und w von 0 bis o,5). Es erfolgte hierzu eine Unterteilung der u-Achse in 29, der v-Achse in 26 und der w-Achse in 4o äquidistante Schritte.

Die Pattersonsynthese

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

liefert Aussagen über Länge, Richtung und Gewicht zwischenatomarer Vektoren, die den Höhenliniendiagrammen des Pattersonraumes entnommen werden können. Dabei werden Richtung und Länge eines Vektors bestimmt durch den Abstand und die Lage eines Peaks vom Nullpunkt. Die Gewichte sind dem Produkt der Elektronenzahlen Z_1 und Z_2 der beteiligten Elemente und der Häufigkeit der zwischenatomaren Vektoren proportional. Enthält die Elementarzelle n Atome, so können maximal n(n-1) Maxima auftreten.

Bei der vorliegenden Verbindung sollten also die Maxima, die von den Wolfram-Wolfram-Vektoren herrühren, aufgrund der hohen Elektronenzahl ($Z_1 \times Z_2 = 5476$) deutlich hervortreten, während die Maxima der Leichtatome ($Z_1 \times Z_2 \sim 50$) im Untergrund verschwinden müssten. Die Maxima der Wolfram-Sauerstoff-Vektoren sind zwar höher als die der Leichtatome, werden aber nicht mit der Schärfe hervortreten, wie bei den Schweratomen. Gelingt es unter den Schweratom-Vektoren einen Einfachvektor zu lokalisieren, so lässt sich bei zentrosymmetrischen Strukturen die Pattersonsynthese prinzipiell nach einer der in der Literatur beschriebenen Superpositionsmethoden (21) lösen. Hierbei wird durch einmaliges Verschieben um einen Einfachvektor und entsprechende Registrierung der dabei zur Deckung gebrachten Maxima ein geometrisches Bild der gesuchten Struktur erhalten.

Dieser Weg konnte jedoch hier nicht beschritten werden, da einmal die Maxima der Schweratome sehr schlecht aufgelöst waren und zum anderen durch mehrfache Addition von gleichgerichteten intermolekularen Wolfram-Sauerstoff-Vektoren die Höhe der Wolfram-Wolfram-Vektoren erreicht wird. Verschiedene Verschiebungen um mögliche Einfachvektoren wurden trotzdem versucht. Anschliessende Parameterverfeinerungen und Fouriersynthesen brachten jedoch stets nur R - Werte von ~55 %. Deshalb wurde ein von Harker (22) beschriebener Weg eingeschlagen, der die Symmetrieelemente der Raumgruppe berücksichtigt. Er soll hier näher beschrieben werden.

Die Raumgruppe $P2_1/c$ hat die allgemeinen Punktlagen:

$$x,y,z; \quad x,1/2-y,1/2+z; \quad \bar{x},1/2+y,1/2-z; \quad \bar{x},\bar{y},\bar{z}; \qquad (a)$$

Die Endpunkte der Vektoren zwischen den Atomen mit der allgemeinen Punktlage xyz zu den durch die Schraubenachse oder Gleitspiegelebene erzeugten Atomen liegen auf einer Ebene bzw. auf einer Geraden. Mit Hilfe dieser Harkergeraden und Harkerebene kann man systematischer Pattersonsynthesen lösen. Aus der Kombination der allgemeinen Punktlage xyz mit der Gleitspiegelebene resultiert im Pattersonraum eine Gerade P(0v1/2), auf der Maxima mit den Vektoren 1/2-2v liegen und aus der Kombination mit der Schraubenachse eine Ebene P(u1/2w), die Maxima mit den Vektoren 2u und 2w-1/2 enthält.
Auf diese beiden sogenannten Harkerschnitte wurde die Pattersonsynthese untersucht. Auf der Harkergeraden liegen zwei Maxima, die nach ihrer Höhe geordnet, an folgenden Stellen liegen:

$$v_1 = 11,04/26$$
$$v_2 = 4,12/26$$

Aus den Koordinaten v_1 und v_2 lassen sich die y- Koordinaten nach der obengenannten Beziehung (1/2-2v) umrechnen zu

$$y_1 = 0,98/26 \qquad (b)$$
$$y_2 = 4,44/26 \ .$$

Da die Raumgruppe vier äquivalente Punktlagen besitzt, müssen auf jeden der beiden y-Werte noch die Symmetriebeziehungen (a) angewandt werden, sodass y_1 auch die Werte 12,02/26; 13,98/26 und 25,02/26 annehmen kann.
Die Harkerebene P(u1/2w)(Abb.1) enthält 16 Maxima, die mit den Buchstaben A - R bezeichnet sind. Die meisten dieser Maxima sind jedoch klein und diffus. Am schärfsten ist das Maximum C ausgeprägt, mit den Koordinaten u=7,04/29 und w=7,5/40. Diese Werte müssen noch nach den Beziehungen 2u=7,04/29 und 2w-1/2=7,5/40 umgerechnet werden, sodass die Koordinaten im realen Raum x=3,52/29 und z=13,75/40 betragen.

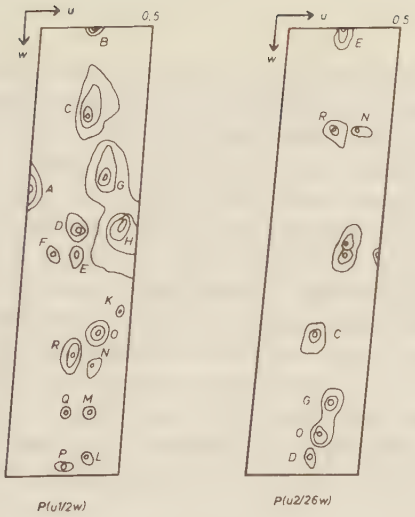


Abb. 1 Pattersonschnitte in v=13/26 und v=2/26

Auch auf diese Koordinaten werden die Symmetrieoperationen (a) angewandt. Es bestehen damit für jedes der 16 Maxima der Harkerebene jeweils 4 Punktlagen, die mit den ebenfalls 4 Punktlagen der beiden Maxima auf der Harkergeraden zu fünf (xyz)- Kombinationen für die asymmetrische Einheit der Wolframatome kombiniert werden müssen. Um aus der Fülle der möglichen Kombinationen die Richtigen auswählen zu können, muss versucht werden, aus P(uvw) für jeden nach (b) ermittelten y- Wert die passenden x- und z- Werte zu finden. Hierzu wird in den Schnitten P(u2vw), in denen die zentrosymmetrischen Vektoren 2u,2v,2w auftreten und somit auch eine der jeweils vier Möglichkeiten der 16 Maxima aus P(u1/2w), nach diesen Vektoren gesucht. Es wird begonnen mit y_1=o,98/26, das den Schnitt P(u2/26w) ergibt (Abb. 1). Die Maxima, deren Lage mit einem der vier berechneten 2u- bzw. 2w- Vektoren aus P(u1/2w) übereinstimmen, erhalten den Buchstaben des Originalmaximums aus P(u1/2w). Danach kommen für y_1 die Koordinaten folgender Maxima in Frage: C,D,E,G,N,O,R. Die möglichen Übereinstimmungen für y_2(ohne Abb.) sind : A und F.

Da durch die Anwendung dieser Schnitte die Zuordnung der y-Werte zu den entsprechenden x- und z-Werten zwar eingeschränkt, jedoch noch nicht eindeutig ist, werden jetzt die vier Punktlagen jedes Maximums, das für y_1 und y_2 in P(u2vw) gefunden wurde, miteinander kombiniert. Die Startkombination kann hierbei willkürlich gewählt werden, da aufgrund der Symmetriebeziehungen die Vektoren in allen Kombinationen enthalten sind. Als Startkombination I wurde C in y_1 gewählt, da dieses Maximum am schärfsten ausgebildet ist. Die willkürlich gewählten Startkoordinaten sind (25,48/29; o,98/26; 6,25/4o). Da in y_2 nur zwei mögliche Übereinstimmungen bestehen wurde versucht, durch Kombination der jeweils vier Punktlagen von A und F in y_2 mit dem Ausgangspunkt I einen neuen Punkt II zu bekommen. Zu diesem Zweck müssen die Schnitte bestimmt werden, die durch Kombination der jeweiligen Punktlagen von y_1 und y_2 herrühren. Das sind:

$y = y_2 - y_1$	$x = x_2 - x_1$	$z = z_2 - z_1$
$y = 1/2 - y_2 - y_1$	$x = x_2 - x_1$	$z = 1/2 + z_2 - z_1$
$y = 1/2 + y_1 - y_2$	$x = x_2 + x_1$	$z = 1/2 - z_1 - z_2$
$y = y_1 + y_2$	$x = x_1 + x_2$	$z = z_1 + z_2$

Alle Informationen für $y = y_2 - y_1 = 3,46/26$ werden aus dem Schnitt P(u3/26w) erhalten (Abb.2). Für das mit C - A bezeichnete Maximum hat A in y_2 die Koordinaten (0/29; 4,44/26; 2,9/4o). Wenn A mit diesen Koordinaten einer Wolframlage entspricht, müssen auch die anderen Vektoren in den entsprechenden Schnitten lokalisiert werden können. Der nächste Schnitt ist $y = 1/2 - y_2 - y_1 = 7,58/26$ in P(u8/26w)(Abb.2). Mit der aus P(u3/26w) erhaltenen x-z-Kombination wird der entsprechende Peak gefunden. Zur Kontrolle werden jetzt noch die Schnitte $y = 1/2 + y_1 - y_2 = 9,54/26$ und $y = y_2 + y_1 = 5,42/26$ in P(u9/26w) und P(u5/26w)(Abb.3) untersucht. In allen Kombinationen wird an der berechneten Stelle ein Maximum gefunden, sodass neben C(25,48/29; o,98/26; 6,25/4o) mit A(0/29; 4,44/26; 6,25/4o) eine zweite Wolframlage festliegt. Durch weitere analoge Kombinationen wurde auch Übereinstimmung der entsprechenden Vektoren für S (25,6/29; o,98/26; 35,5/4o) gefunden. Da das Prüfen der einzelnen Kombinationen sehr viel Zeit in Anspruch

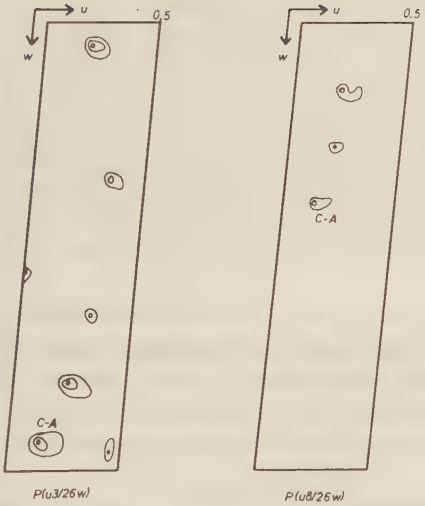


Abb.2 Pattersonschnitte
in v = 3/26 und
v = 8/26

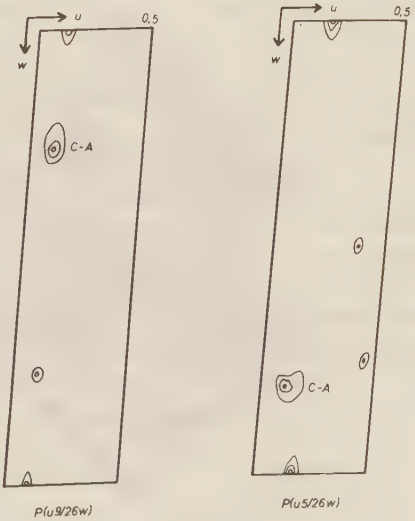


Abb.3 Pattersonschnitte
in v = 9/26 und
v = 5/26

nimmt, wurde nach Bestimmung der dritten Wolframlage nicht mehr nach dieser Methode weitergearbeitet, sondern eine FO-Fourier-Synthese berechnet. Mit den Koordinaten der drei gefundenen Schweratome werden Strukturfaktoren F_s berechnet. Da die Schweratome einen grossen Beitrag zum gesamten Strukturfaktor F leisten, kann man mit den beobachteten Strukturfaktoren F_o, denen man die Phasen der entsprechenden Strukturfaktoren F_s zuordnen kann, eine Fourier-Synthese berechnen. Aus Letzterer konnten die beiden noch fehlenden Wolframlagen schneller und einfacher bestimmt werden.

Eine Verfeinerung der Lageparameter sowie des isotropen Temperaturfaktors nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ergab einen R-Wert von 2o%. Dabei wurde, wie in allen anderen Verfeinerungen, durch iterative Veränderung der jeweils zur Verfeinerung freigegebenen Parameter, die Funktion

$$M = \sum (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2$$

minimalisiert. Den idealisierten Aufbau des Anions bis zu diesem Stand der Strukturaufklärung zeigt Abb.4.

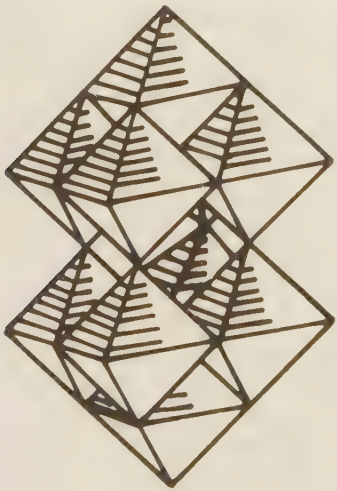


Abb. 4 Idealisierter Aufbau des Dekawolframatanions

Aus einer anschliessenden Differenzfouriersynthese gelang es jedoch nicht, die Sauerstoffkoordinaten mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es konnte nur die Aussage gemacht werden, dass die Sauerstoffatome oktaedrisch die Wolframatome umgeben. Um die genauen Sauerstofflagen, sowie die Kationlagen bestimmen zu können, reichte die Anzahl und die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Reflexintensitäten nicht aus. Deshalb wurde die Vermessung der Reflexintensitäten mit dem AED (Automatisches Einkristalldiffraktometer) wiederholt.

2.6. Neuer Datensatz

Die Intensitätsmessungen wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED der Firma Siemens nach Prof.W.Hoppe) im Institut für Kristallographie der F.U.Berlin durchgeführt. Das Gerät arbeitet off-line, d.h. Steuerungs- und Messbefehle werden auf einem Lochstreifen eingegeben, der auf einer externen Rechenanlage erstellt wird (23). Die Messergebnisse werden ebenfalls auf einen Lochstreifen geschrieben, der von einer Grossrechenanlage für das X-Ray-System aufbereitet wird (24).
Das verwendete AED ist ein Vierkreisdiffraktometer, bei dem die einzelnen Reflexe mit einer Eulerwiege in Reflexionsstellung gebracht werden. Die Messung der Intensitäten erfolgte nach der Methode der 5-Wert Messung. Hierbei dreht sich im ersten Schritt der Kristall vom berechneten Maximum Θ_i bis $(\Theta_o - \Delta\Theta_1)$(gemessene Impulsrate i_1, Zeit t_1), im zweiten Schritt wird in $(\Theta_o - \Delta\Theta_4)$ der Untergrund gemessen (i_2,t_2), im dritten Schritt dreht sich der Kristall bis $(\Theta_o - \Delta\Theta_2)$($i_3$,$t_3$), im vierten Schritt steht er in $(\Theta_o - \Delta\Theta_2)$ fest (i_4,t_4) und geht schliesslich in die Ausgangsposition zurück (i_5,t_5). Der Kristall dreht sich dabei in der Messzeit schrittweise um $0{,}01^\circ$, die Messzeit pro Schritt betrug 0,6 sec. Die Messung erfolgte so, dass sich der Detektor während der Messung um den doppelten Winkel mit dem Kristall mitdreht. (2Θ-scan). Die relative Intensität I_{rel} beträgt dann

$$I_{rel} = i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4.$$

Die Flankenstrecken $\Delta\Theta_1$ und $\Delta\Theta_2$ zu oberen und unteren Beugungswinkeln sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta\theta = 4o{,}o + 2o{,}o \tan\theta.$$

Nach jeweils 1o Reflexen wurde an Hand des Referenzreflexes 003 die Justierung des Kristalls überprüft, sowie eine Nullpunktskontrolle des Geräts durchgeführt. Nach 4o Reflexen wurde die Justierung noch an Hand eines zweiten Referenzreflexes 020 überwacht.
Vermessen wurden die Reflexe zwischen $4{,}5o^o < \theta < 55{,}o^o$. Reflexe, deren Intensität negativ oder kleiner als 2σ war, wurden als unbeobachtet eingestuft, und ihnen wurde als Intensität der Wert des Fehlers σ zugeordnet. Der Fehler σ wurde hierbei nach folgender Gleichung berechnet.

$$\sigma = \sqrt{i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + k^2 (i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4)^2 + C}$$

Er setzt sich aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und aus einem Zusatzglied zusammen, das apparative und systematische Fehler berücksichtigen soll. Der Proportionalitätsfaktor k wurde gleich o,o3 und C gleich 0 gesetzt. Die Zahl der nicht beobachteten Reflexe betrug danach 1657 von 4973 Reflexen.

Mit diesem umfangreicheren Datensatz wurden die Lageparameter der Wolframatome erneut verfeinert, wodurch der R-Wert für die Wolframlagen auf 16,5% sank.

2.7. Differenzfouriersynthese

Bei Kenntnis einer Teilstruktur kann man aus der Differenz der berechneten Strukturfaktoren der Teilstruktur zu den beobachteten Strukturfaktoren die noch fehlenden Atomlagen ermitteln, wenn der Streubetrag der Teilstruktur grösser ist als derjenige,der noch unbekannten Reststruktur. Im vorliegenden Fall ist diese Bedingung erfüllt, denn die Wolframatome stellen $\sim$7o% der Elektronensumme in der Verbindung. Die Suche nach den noch zu bestimmenden Atomen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wurde in der Differenzfouriersynthese zuerst auf die Sauerstoffatome beschränkt, da von der Voraussetzung ausgegangen werden konnte, dass sich diese

Atome in einer oktaedrischen Anordnung um die Wolframatome befinden. Aus diesem Grund wurden die Koordinaten der 16 Sauerstoffatome für eine oktaedrische Umgebung der Wolframatome berechnet und nach diesen Maxima in der Differenzfouriersynthese gesucht. Die Maxima konnten alle lokalisiert werden, aber aufgrund kleinerer Abweichungen von den berechneten Lagen muss eine Verzerrung des Sauerstoffgerüsts angenommen werden. Die Skalierungsfaktoren, sowie die Lage- und isotropen Temperaturparameter der Sauerstoffatome wurden in fünf Zyklen auf einen R-Wert von 1o,5% verfeinert. Die Struktur des gefundenen Anions zeigt Abb.7.
Auf der Basis der so bestimmten Wolfram- und Sauerstoffatome wurde eine erneute Differenzfouriersynthese berechnet. Dabei fiel auf, dass um die Lage der Wolframatome in angenähert oktaedrischer Anordnung verteilt, positive und negative Restmaxima lagen, die die Elektronendichte der Kohlenstoffatome erreichten.

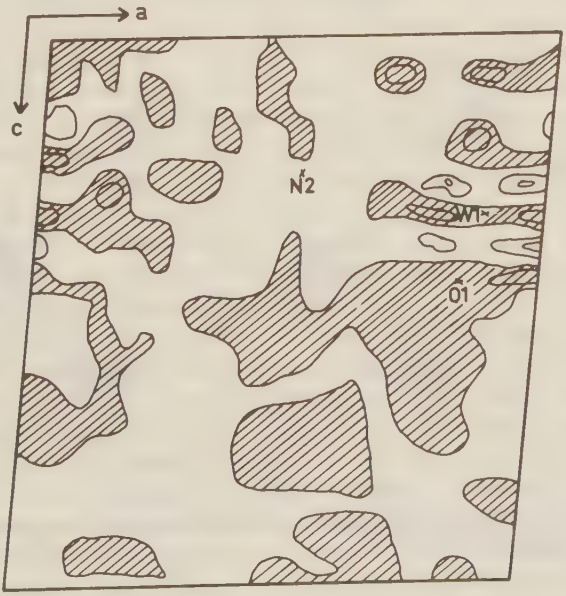


Abb. 5 Differenzfouriersynthese Schnitt in y = o,o3
Der Abstand zwischen den Linien beträgt o,2 e/Å^3.
Negative Bereiche sind schraffiert gezeichnet.

Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Wolframatome stark anisotrope Schwingungen ausführen. Deshalb wurden die Temperaturfaktoren der Wolframatome anisotrop verfeinert. Abb.6 beschreibt die anisotropen Schwingungen der Wolframatome hinsichtlich Richtung und Betrag durch die Schwingungsellipsoide. Die Berechnung und Zeichnung der Ellipsoide wurde mit dem Programm ORTEP (25) erhalten. Nach der Verfeinerung verschwanden die Maxima und Minima jedoch nicht vollständig, sodass die Temperaturbewegung allein nicht ausschlaggebend sein kann (Abb.5).

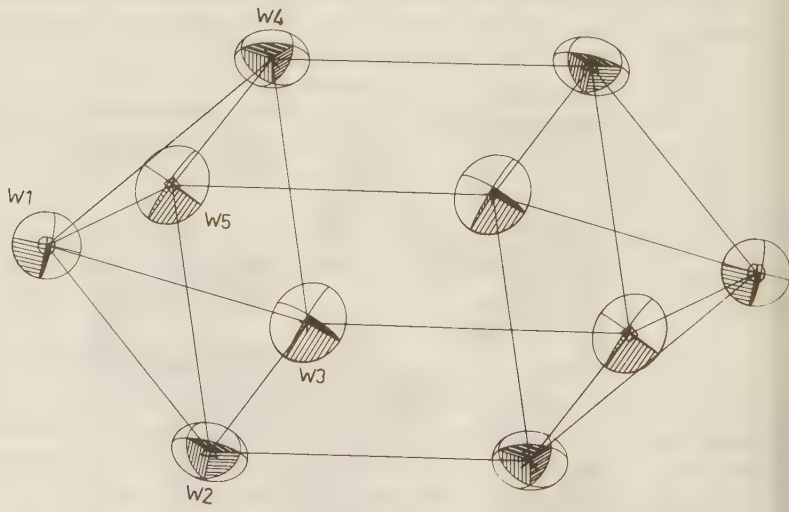


Abb. 6 Anisotrope Schwingungen der Wolframatome hinsichtlich Richtung und Betrag.

Dellinek (26) konnte am Beispiel eines nicht ideal zylindrischen Kristalls, für den eine Absorptionskorrektur für einen zylindrischen Kristall durchgeführt worden war, zeigen, dass in diesem Fall bei einer Differenzfouriersynthese um die Schweratome herum abwechselnd positive und negative Bereiche entstehen, je nachdem ob der Quotient $\frac{\Delta R}{R}$ positiv oder negativ ist. Er benutzte jedoch für diese Rechnung nur Reflexe von sin $\vartheta/\lambda \leq$ o,35. Da bei der Intensitätsmessung an der Kugel nur bis sin $\vartheta/\lambda \leq$ o,53 gemessen wurde und die Anzahl der beobachteten Reflexe sich mit steigendem ϑ rasch verringert, sind auch hier ähnliche Verhältnisse möglich. Für die zur Intensitätsmessung verwendete Kugel bedeutet das ein Abweichen von der idealen Kugelform. Daraufhin wurde die Kugel noch einmal bei 6oo-facher Vergrösserung im Lichtmikroskop betrachtet. Beim Drehen um verschiedene Achsen konnten kleinere Abweichungen, die für die positiven und negativen Reste in der Differenzfouriersynthese verantwortlich sein könnten, festgestellt werden.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit wäre, diese verbleibenden Maxima mit thermischen Schwingungen zu erklären, die die $W_{10}O_{32}^{4-}$-Anionen als ganzes Molekül in der Elementarzelle ausführen. Als Hinweis hierfür lassen sich die gegenüber anderen Wolframaten hohen Temperaturfaktoren anführen, sowie die diffusen Streifen, die auf langbelichteten Weißenberg-und Präzessionsaufnahmen auftreten. Diese diffusen Streifen, die zuerst auf Elektronenbeugungsaufnahmen (27) beobachtet werden konnten und 1955 von Hoppe (28) auch auf Röntgenaufnahmen erhalten wurden, lassen sich mit verschiedenen Theorien (29-33) als abhängige bzw. unabhängige Schwingungen der Moleküle in der Elementarzelle erklären. Diese diffuse Streuung kann auch bei einer Fehlordnung der Struktur beobachtet werden, denn eine Zufallsverteilung, wie auch eine Abweichung der Moleküle um kleinere Beträge von der Ideallage, lassen sich nicht von thermischen Schwingungen unterscheiden. Diese Unterscheidung ist jedoch mit Tieftemperaturaufnahmen möglich, da hierbei die Schwingungen der Moleküle eingefroren werden, während die Fehlordnung durch die tiefe Temperatur nicht beeinflusst wird. Um hierüber nähere Angaben machen zu können, wurde im Arbeitskreis von Prof.H.Hartl mit der Berechnung und Deutung der diffusen Streuung begonnen.

Die noch zu bestimmenden Kohlenstoff- und Stickstofflagen der Tributylammonium-Kationen konnten in der Differenzfouriersynthese ebenfalls gefunden werden. Die Höhe und Schärfe der Maxima nahm vom Stickstoffatom bis zum jeweils endständigen Kohlenstoffatom in den Ketten langsam ab. Mit der Abnahme der Elektronendichte stieg dann der Temperaturfaktor entsprechend an (s.Abschn.5.). Nach der Verfeinerung der Lage- und Temperaturparameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome fiel der R-Wert nach dem letzten Zyklus auf 7,7%. Versuche, das Strukturmodell den Messwerten besser anzupassen, wie Berücksichtigung der anomalen Dispersion für Wolfram oder das Aussortieren einiger Reflexe, die besonders stark von den berechneten Strukturfaktoren abwichen, ergab keine Verbesserungen. Der R-Wert schwankte dabei um 7,5%. Die endgültigen Parameter der Atome sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt, in der neben den Atomlagen auch die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt sind. Die Lage der Kationen in der Elementarzelle zeigen die beiden Abb. 8 und 9.
Die mit den Parametern der Tabellen 1 und 2 berechneten Strukturfaktoren Fc sind im Anhang dieser Arbeit den beobachteten Strukturfaktoren Fo gegenübergestellt.

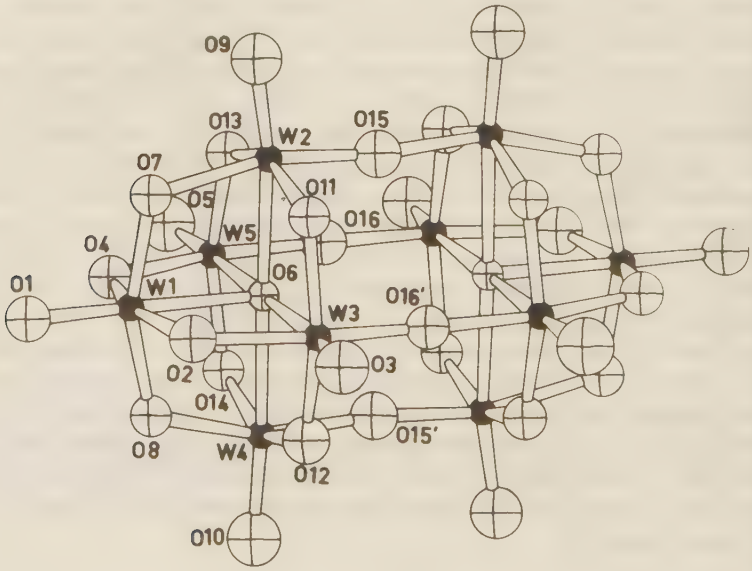
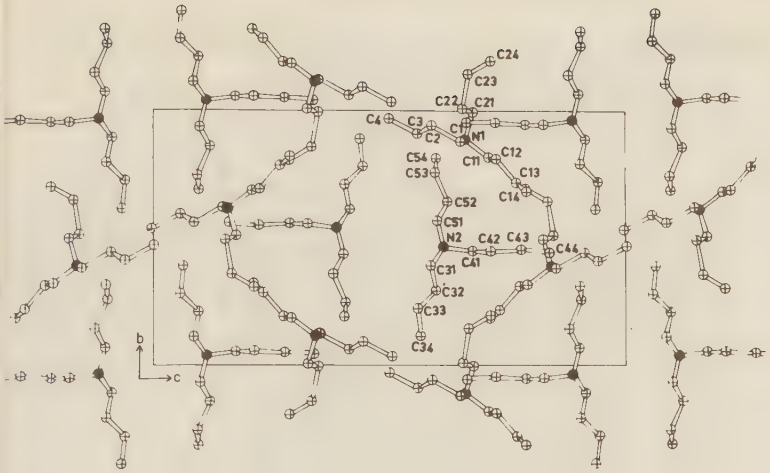
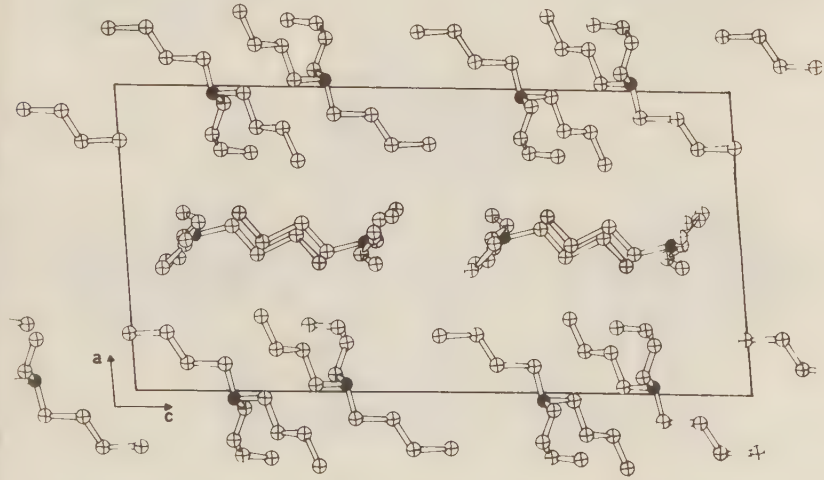


Abb. 7 Darstellung des Dekawolframatanions in der Blickrichtung [100]



bb. 8 Darstellung der Kristallstruktur des Tributylammonium-Kations in der Blickrichtung [100]



bb. 9 Darstellung der Kristallstruktur des Tributylammonium-Kations in der Blickrichtung [010]

Tabelle 1 Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren des Tributylammoniumdekawolframats.

Atom	x	y	z	B	$\sigma \cdot (xyz) \cdot 1o^{-3}$
W 1	o,12oo2	o,52758	o,346oo	3,629	2
W 2	o,99414	o,68133	o,42519	6,788	
W 3	o,21898	o,56343	o,47233	3,146	
W 4	o,1o773	o,34679	o,436o8	5,182	
W 5	o,88181	o,46311	o,38829	2,942	
O 1	o,83547	o,o4oo6	o,219o7	5,287	2o
O 2	o,758o4	o,o6587	o,1o821	5,o12	
O 3	o,64937	o,1ooo5	o,oo572	6,485	
O 4	o,96679	o,49oo1	o,32458	4,7o1	
O 5	o,76o54	o,42689	o,35428	6,79o	
O 6	o,946o6	o,o1295	o,o7o19	2,139	
O 7	o,94436	o,15865	o,1452o	4,o29	
O 8	o,14849	o,39151	o,361o3	4,554	
O 9	o,o4oo6	o,3o6o8	o,o8258	7,117	
O 1o	o,147o6	o,225o4	o,42992	5,998	
O 11	o,85613	o,1882o	o,o3954	5,1o9	
O 12	o,23417	o,41771	o,46786	4,1o6	
O 13	o,13282	o,1o389	o,1o564	3,837	
O 14	o,95767	o,33948	o,4o224	4,264	
O 15	o,o5618	o,15848	o,ooo477	5,o4o	
O 16	o,833o5	o,44929	o,45985	5,146	
N 1	o,o2897	o,11256	o,343o4	9,685	1oo
N 2	o,51o64	o,o3628	o,1139o	8,749	
C 1	o,92oo6	o,11696	o,34958	1o,o73	
C 2	o,91425	o,o6367	o,41387	1o,312	
C 3	o,8o733	o,o9625	o,44o94	12,996	
C 4	o,8111o	o,o5288	o,49863	13,781	
C 11	o,o2439	o,18397	o,29414	6,111	
C 12	o,13545	o,19585	o,27525	7,266	
C 13	o,13939	o,27969	o,23239	6,461	
C 14	o,24213	o,3o286	o,21o4o	11,788	
C 21	o,94917	o,51234	o,17381	9,466	
C 22	o,84o58	o,48741	o,15262	7,916	
C 23	o,78686	o,37315	o,15893	14,878	
C 24	o,77923	o,33144	o,2o989	18,2o8	
C 31	o,51173	o,43242	o,4oo66	9,528	
C 32	o,4463o	o,35o56	o,37944	13,o74	
C 33	o,49234	o,24535	o,4o734	14,293	
C 34	o,41421	o,15956	o,4o59o	17,582	
C 41	o,54677	o,o53o3	o,17438	12,188	
C 42	o,45573	o,o4894	o,2o911	15,999	
C 43	o,52295	o,o4836	o,27415	17,496	
C 44	o,41189	o,1o162	o,31276	17,534	
C 51	o,44o19	o,11198	o,o8891	9,276	
C 52	o,47527	o,2o951	o,o9678	11,o24	
C 53	o,39577	o,26471	o,o58o4	13,688	
C 54	o,43181	o,37291	o,o6847	19,7o8	

Die Nummerierung bezieht sich auf die Abbildungen 7 und 8.
Die Standardabweichung σ gilt nur für die Lageparameter.

Tabelle 2 Anisotrope Temperaturkoeffizienten der Wolframatome

$$\beta = \exp(-[\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl])$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W 1	0,00620	0,00664	0,00235	-,00001	0,00051	0,00005
W 2	0,01160	0,00494	0,00285	0,00164	0,00128	0,00047
W 3	0,00538	0,00973	0,00263	-,00208	0,00037	-,00062
W 4	0,00885	0,00514	0,00270	0,00154	0,00085	0,00000
W 5	0,00503	0,00953	0,00248	-,00059	0,00000	-,00066

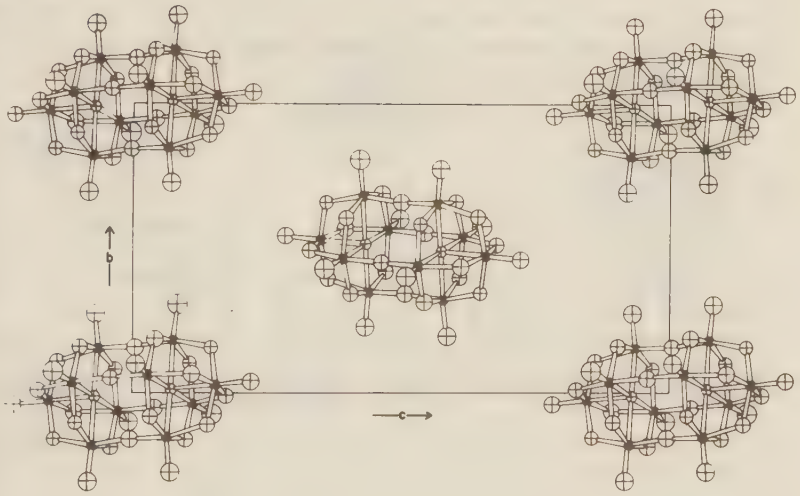


Abb. 1o Darstellung der Kristallstruktur des Dekawolframatanions in der Blickrichtung [100]

3. Das Strukturmodell

3.1. Beschreibung des Modells

Das Anion des Tributylammoniumdekawolframats enthält isolierte $W_{10}O_{32}^{4-}$- Einheiten. Jeweils fünf WO_6-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten gebunden. Im Zentrum dieser Fünfereinheit liegt ein Sauerstoffatom, das allen fünf WO_6-Oktaedern gemeinsam ist. Zwei dieser Fünfereinheiten sind über gemeinsame Ecken gebunden, sodass im Zentrum des Polyanions ein oktaedrischer Hohlraum entsteht (Vergl. Abb.4 und 7). Es lässt sich formal aus dem Polyanion $W_6O_{19}^{2-}$(34) ableiten, indem in diesem ein WO_6-Oktaeder entfernt wird und zwei so entstandene W_5O_{18}-Einheiten über die jeweils frei gewordenen vier Ecken miteinander verbunden werden (Abb.12). Die Struktur lässt sich auch aus der des Dekavanadations $V_{10}O_{28}^{6-}$ (35) herleiten. Wird das Dekavanadation wie in Abb.11 skizziert, geteilt, so erhält man zwei identische Fünfereinheiten. Verschiebt man diese Fünfereinheiten parallel der senkrecht zur Molekülläng sachse stehenden Spiegelebene, so erhält man das Dekawolframatanion.

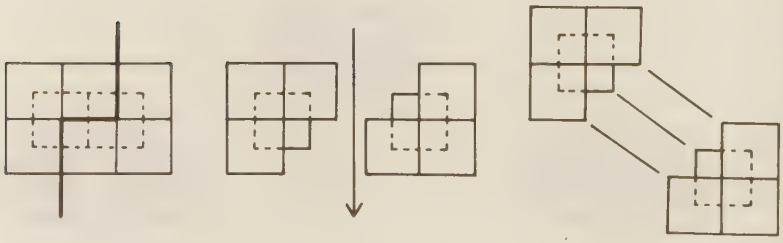


Abb. 11 Ableitung der Struktur des Dekawolframatanions aus der des Dekavanadatanions.

Die idealisierte Fünfereinheit besteht aus einem Ausschnitt einer kubisch dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffatomen mit Wolframatomen in den Oktaederlücken. Das idealisierte Anion besitzt die Eigensymmetrie 4/mmm. Im Kristall bleibt aufgrund von kleineren Verzerrungen nur das Symmetriezentrum erhalten. Die Schwerpunkte der Polyanionen liegen in den Symmetriezentren 000 und 0 1/2 1/2 der Elementarzelle. Das Kation der Verbindung liegt getrennt neben dem Anion vor. Beide werden durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten. Der Schwerpunkt der positiven Ladung des Kations liegt am Stickstoffatom. Die Kohlenstoffketten entsprechen in ihrem Aufbau denen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

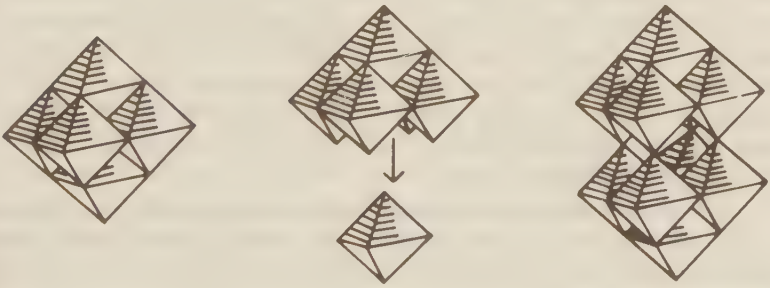


Abb. 12 Ableitung der Struktur des Dekawolframatanions aus der des Hexawolframatanions.

4. Diskussion der Bindungsabstände und - Winkel

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Hexawolframat und Dekawolframat wäre es naheliegend, die Bindungsverhältnisse dieser beiden Isopolyanionen im Vergleich zu prinzipiell anders aufgebauten Polyanionen zu betrachten. Vom Hexawolframat wurden jedoch bisher nur die Wolframlagen bestimmt. Für die Wolfram-Sauerstoff-Abstände sowie die Bindungswinkel existieren nur Näherungswerte, die bei der Zuordnung der Schwingungsspektren (36) erhalten wurden. Andere Aussagen, als die, dass in den Anionen gewisse Aufweitungen aufgrund des sechsfach koordinierten Sauerstoffatoms auftreten, können also z.Zt. nicht gemacht werden (eine Verfeinerung der Struktur, bei der auch die Kationlagen bestimmt werden, ist begonnen).
Ein Vergleich der Wolfram-Wolfram Bindungsabstände im $W_{10}O_{32}^{4-}$ mit denen anderer bekannter Wolframate muss unter dem Gesichtspunkt erfolgen, dass die einzelnen WO_6-Oktaeder drei Möglichkeiten haben, sich zu verbinden. Hiervon treten aber nur zwei Möglichkeiten auf, da ein seit langem bekanntes Kriterium (37) besagt, dass benachbarte Oktaeder gemeinsame Flächen vermeiden und bis auf seltene Ausnahmen (38) nur über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind.
Ein Vergleich der Bindungsabstände für kantenverknüpfte Oktaeder von Parawolframat Z,Hexawolframat und Dekawolframat zeigt, dass auch innerhalb der gleichen Verknüpfungsart erhebliche Unterschiede auftreten können.
Im Ammoniumparawolframat-Dekahydrat (39) sowie dem Ammoniumparawolframat-Tetrahydrat (4o) ist der W-W-Abstand mit 3,34o Å bzw. 3,326 Å praktisch gleich gross, da beide Verbindungen strukturgleich sind und nur einen unterschiedlichen Kristallwassergehalt besitzen, der auf die Oktaederverknüpfung keinen Einfluss ausübt.
Im Hexawolframat, das aus sechs WO_6-Oktaedern, die über jeweils vier gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind, verringert sich der W-W-Abstand auf 3,289 Å (41). Hierfür könnten der Aufbau aus nur kantenverknüpften Oktaedern in hochsymmetrischer Anordnung verantwortlich sein. Im jetzt vorliegenden Dekawolframat sind fünf Oktaeder über gemeinsame Kanten und die beiden Fünfereinheiten über gemeinsame Ecken gebunden, sodass zwei unter-

schiedliche Bindungsabstände der Metallatome zu erwarten sind. Es zeigt sich jedoch, dass im Dekawolframat bei den kantenverknüpften Oktaedern innerhalb der Fünfereinheit noch einmal differenziert werden muss. So entspricht der Abstand zwischen den vier in einer Ebene liegenden Wolframatomen W(2),W(3),W(4) und W(5) zu dem in der Mitte über dieser Ebene liegenden Wolframatom W(1) mit 3,297 - 3,282 Å dem des Hexawolframats, wohingegen der Abstand der Wolframatome W(2),W(3),W(4) und W(5) innerhalb der Ebene mit 3,251 - 3,276 Å noch einmal verkürzt ist (Kennzeichnung der Atome siehe Abb.7, Bindungsabstände siehe Tab.3).

Tabelle 3. W-W-Abstände, σ(W-W) = 0,006 Å

Oberhalb der Hauptdiagonalen: Abstände innerhalb der asymmetrischen Einheit, darauf und unterhalb davon: Abstände der asymmetrischen Einheit zu den zentrosymmetrischen Wolframlagen.

	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5
W 1	8,472	3,297	3,289	3,283	3,282
W 2	6,580	6,046	3,263	3,788	3,276
W 3	6,500	4,982	5,862	3,251	3,796
W 4	6,521	4,620	4,901	5,901	3,269
W 5	6,606	5,106	4,615	5,024	6,086

Für die WO_6-Oktaeder, die über gemeinsame Ecken gebunden sind, treten diese Unterschiede in den Bindungsabständen nicht auf. Sie sind mit 3,755 Å in den beiden erwähnten Parawolframaten, mit 3,71 - 3,89 Å im nur eckenverknüpften WO_3 (42,43) und mit 3,788 Å im Dekawolframat praktisch gleich. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen schwankt der Bindungswinkel der Wolframatome, der beim Aufbau aus unverzerrten Oktaedern 90° betragen würde, zwischen 89,77° und 90,34°.

Die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen hängen nicht wie die Metall-Metall-Abstände nur von der Art der Verknüpfung ab, sondern auch von der Koordinationszahl der Sauerstoffatome. Die Koordinationszahl des Sauerstoffs kann in Polyanionen 1 - 6 betragen. Einher geht damit eine Änderung des Bindungszustandes, der von überwiegend Doppelbindungscharakter über Einfachbindungscharkater bis zur Bindung mit stark ionischem Anteil reicht. Im Dekawolframat müssen deshalb vier unterschiedliche Bindungslängen Wolfram-Sauerstoff auftreten.

Wolfram - endständiger Sauerstoff	(KZ = 1)
Wolfram - kantenverbrückter Sauerstoff	(KZ = 2)
Wolfram - eckenverknüpfter Sauerstoff	(KZ = 2)
Wolfram - zentraler Sauerstoff	(KZ = 5)

Aufgrund dieser unterschiedlichen Bindungsverhältnisse schwanken die Bindungsabstände zwischen 1,68 Å und 2,32 Å. Am kürzesten sind die Abstände zu den isolierten Oktaederecken O (1), O (3), O (5), O(9) und O(1o)(Mittel 1,71 Å), am längsten die zu dem gleichzeitig an alle fünf Wolframatome gebundenen Sauerstoff O (6)(Mittel 2,32 Å). Von den übrigen zwölf Sauerstoffatomen sind acht gleichzeitig an zwei Wolframatome über gemeinsame Kanten gebunden (Mittel 1,94 Å) und vier über gemeinsame Ecken (Mittel 1,9o Å).

Tabelle 4. W-O-Bindungslängen (Å) in Wolframaten

Polyanion	M_1O	M_2O	M_3O	M_5O	M_6O
$W_6O_{19}^{2-}$	1,72	1,92 +			2,33
$W_{1o}O_{32}^{4-}$	1,71	1,94 +; 1,9o ++		2,32	
$W_{12}O_{4o}(OH)_2^{1o-}$	1,73	1,93 +	2,22		
$PW_{12}O_{4o}^{3-}$	1,84	1,95	2,29		
WO_3		1,91 ++			

+ gemeinsame Oktaederkante; ++ gemeinsame Oktaederecke

Ein Blick auf die vergleichbaren gemittelten Wolfram-Sauerstoffabstände von Hexawolframat, Dekawolframat, Parawolframat Z, "echtem" Metawolframat (da vom "echten" Metawolframat keine Daten vorliegen, sind Werte des strukturell sehr nahe stehenden $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (46), das mit $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ isomorph ist, aufgeführt) und Wolframtrioxid zeigt, dass hier nicht die Schwankungen auftreten, wie sie bei den Wolfram-Wolfram-Abständen zu beobachten sind (Tab.4).

Das liegt einmal daran, dass die W-O-Abstände nicht so sehr von den Bindungswinkeln abhängen wie die W-W-Abstände und zum anderen auch an der Genauigkeit, mit der diese Bindungslängen bestimmt werden können. Aufgrund der Elektronenverteilung in den Polyanionen sind die Metall-Metall-Bindungslängen um den Faktor 1o genauer als die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen. Da aber die Schwankungen der Abstände bei $\sim 2.1o^{-2}$ Å liegen, fallen sie unter den Fehler σ der W-O-Bindung. Trotzdem fällt bei den Bindungslängen Wolfram-verbrückender Sauerstoff eine Besonderheit ins Auge, die im Hexamolybdat (44) wie auch im Wolframtrioxid (43) zu beobachten ist. Die Abstände sind zwar im Mittel gleich, jedoch abwechselnd einmal länger und einmal kürzer als der Mittelwert (Tab.5).

Tabelle 5.

W-O-Abstände (Å) der verbrückenden Sauerstoffatome
$3\sigma(W\text{-}O) = o,o6$

		d	$\bar{d}$
W 1	O 4	1,95	1,98
W 5	O 4	2,oo	
W 1	O 2	1,85	1,95
W 3	O 2	2,o5	
W 1	O 7	1,92	1,95
W 2	O 7	1,97	
W 1	O 8	1,86	1,96
W 4	O 8	2,o6	
W 2	O 11	1,95	1,92
W 3	O 11	1,89	
W 3	O 12	1,93	1,92
W 4	O 12	1,91	
W 4	O 14	1,94	1,93
W 5	O 14	1,89	
W 5	O 13	1,87	1,91
W 2	O 13	1,95	

Interessant war es festzustellen, ob diese Verzerrung durch das Kristallfeld des organischen Kations bewirkt wird oder ob sie auch in wässriger Alkalisalzlösung des Dekawolframats auftritt. Zu diesem Zweck wurden Ramanaufnahmen des kristallinen Tributylammoniumdekawolframats sowie einer wässrigen Alkaliwolframatlösung, die auf $1,8H^+/WO_4^{2-}$ angesäuert worden war, im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 4oo-8oo cm^{-1} angefertigt. In diesem Bereich liegt die 'totalsymmetrische' Schwingung der verbrückenden Sauerstoffatome wie die Normalkoordinatenanalyse des Hexawolframats (36) ergeben hatte und die aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen ohne allzu grosse Fehler auf das Dekawolframat übertragen werden kann. Wenn die Bindungslängen dieser W-O-Bindung gleich sind, müssen die Spektren eine scharfe Bande zeigen, die sich bei unterschiedlichen Bindungslängen stark verbreitert. Da diese Schwingung auf die Schwingungsart bezogen totalsymmetrisch ist, muss sie auch durch ein Polarisationsfilter ausgelöscht werden (45). Sowohl in Lösung, als auch im kristallinen Zustand, weist das Ramanspektrum bei sonst scharfen Banden einen stark verbreiterten Peak bei $\tilde{\nu}$= 65o cm^{-1} auf, der durch das Polarisationsfilter ausgelöscht wird (Abb.13).

Abb. 13 Ramanspektrum einer angesäuerten Natriumwolframatlösung ($1,8H^+/WO_4^{2-}$) im Bereich von $\tilde{\nu}$=4oo - 8oo cm^{-1}.

Damit wird qualitativ dieser alternierende Bindungsabstand unabhängig vom Kation bestätigt. Auch in dem erwähnten Hexamolybdat tritt diese verbreiterte Bande auf und die Röntgenstrukturanalyse (44) ergibt Bindungsabstände, die bei einem Mittel von 1,93 Å zwischen 1,856 Å und 2,oo7 Å liegen. Im Wolframtrioxid (43), das in allen drei Raumrichtungen eckenverknüpft ist, treten diese alternierenden Bindungsabstände mit den gleichen Intervallen auch auf, jedoch nur in zwei Raumrichtungen. Eine Erklärung dieser Beobachtung ist bis zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch nicht möglich. Die Bindungswinkel im $W_{10}O_{32}^{4-}$ entsprechen denen des Hexawolframats, wenn man die Bindungswinkel, wie sie bei der Normalkoordinatenanalyse bestimmt wurden, zugrunde legt. Die Sauerstoffatome, die die vier in einer Ebene liegenden Wolframatome verbrücken, bilden im Mittel einen Winkel von 116,9° und entsprechen dem Winkel im Hexawolframat mit 117°. Die verbrückenden Sauerstoffatome vom Viereck zur Spitze liegen mit 114,5° nur wenig unterhalb des ersten Wertes. Ein Blick auf Tabb.5 zeigt, dass bei den verbrückenden Sauerstoffatomen O(2) und O(8) stärkere Abweichungen vom Mittelwert auftreten, als bei den übrigen. Hier liegt auch der Angriffspunkt der positiven Ladung des Stickstoffatoms (Vergl.Abb.8,9 u.1o). Der Stickstoff, der tetraedrisch von drei Tributylgruppen und einem Proton umgeben ist, weist mit der von dem Proton besetzten Tetraederspitze auf diese W-O-Bindungen. Aufgrund des geringen Abstandes von ~3 Å zwischen dem Stickstoffatom und dem betreffenden Sauerstoffatom (O(2) bzw. O(8)) muss hier eine Wechselwirkung angenommen werden. Da das Proton die betreffenden Bindungen nicht symmetrisch angreift, wird eine Bindung etwas erweitert und die dazugehörige zweite Bindung des Sauerstoffatoms entsprechend verkürzt.

Die beiden Fünfereinheiten, die über die gemeinsamen Sauerstoffatome O(15 + 15') und O(16 + 16') gebunden sind, sollten bei unverzerrtem Aufbau einen Bindungswinkel W-O-W von 18o° besitzen. Gefunden wird jedoch ein Winkel von 173,1° und 177,9°. Die Sauerstoffatome O(15 + 15') werden dabei etwas in den oktaedrischen Hohlraum hineingedrückt, während die Sauerstoffatome O(16 + 16') aufgrund dieser Bewegung etwas herausgedrückt werden. Demzufolge zeigen auch die Bindungsabstände entsprechende Schwankungen, die von 1,86 - 1,93 Å reichen.

Aufgrund des oktaedrischen Hohlraums in dem Anion (Vergl.Abb.4) stellt sich die Frage, ob das Dekawolframat auch als Grundgerüst für verschiedene Heteropolyverbindungen auftreten kann, wenn das Heteroatom die Koordinationszahl 6 eingehen kann. In der Literatur wird von W.Gibbs (47) eine Verbindung beschrieben, die wie das Tributylammoniumdekawolframat, gelb gefärbt ist und deren allgemeine Formel mit 1o $WO_3.PtO_2.4Na_2O$ angegeben wird. Es ist aber zweifelhaft, abgesehen von der unterschiedlichen Summenformel, ob diese Verbindung mit der hier beschriebenen Struktur identisch ist, denn beim Einbau des Platins in das Dekawolframat würde die 4fach negative Ladung des Anions schon kompensiert werden und eine neutrale Verbindung vorliegen. Es erscheint damit unwahrscheinlich, dass das Dekawolframat in der Lage ist, Heteropolyverbindungen zu bilden.

Die Standardabweichungen der Stickstoff- und Kohlenstofflagen sind um den Faktor 5 grösser als die der Sauerstofflagen. Deshalb soll hier nur erwähnt werden, dass die N-C-Abstände bzw. die C-C-Abstände den für aliphatische Kohlenwasserstoffe (1,54 Å) und Trialkylaminen (1,48 Å) üblichen Werten entsprechen (49). Die gefundenen Bindungsabstände und - Winkel sind der Abb. 14 zu entnehmen.

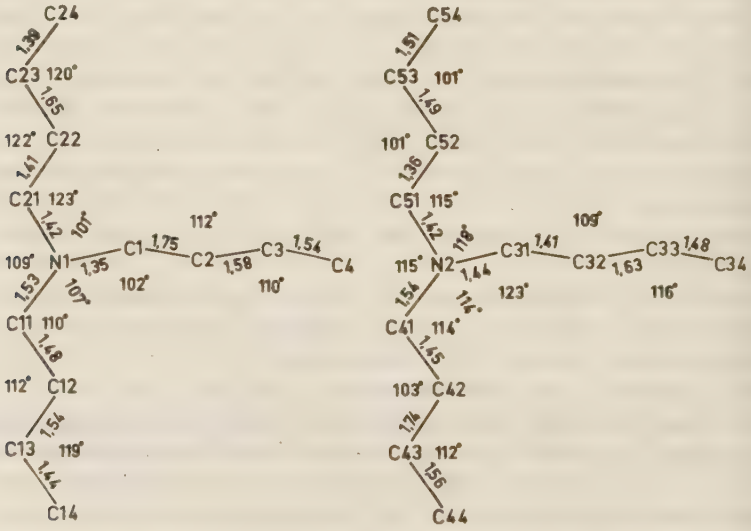


Abb. 14 Bindungsabstände und - winkel des Tributylammonium-Kations
Die Bezifferung bezieht sich auf Abb.8

5. Die thermische Bewegung der Atome.

Die Grössenabstimmung der Temperaturfaktoren der einzelnen Atome (Tabb.1) stimmt in sinnvoller Weise mit dem Strukturmodell überein. Die Atome mit den grössten Einschränkungen in der thermischen Bewegungsfreiheit bzw. mit der grössten Koordinationszahl haben die kleinsten Schwingungsamplituden und damit auch den kleinsten Temperaturfaktor. Auf das Sauerstoffgerüst bezogen, haben die Sauerstoffatome O(1),O(3),O(5), O(9) und O(1o) den grössten Temperaturfaktor, da sie als endständige Atome in ihrer Schwingung keinen Einschränkungen unterliegen, wohingegen das Sauerstoffatom O(6) den kleinsten Temperaturfaktor besitzt, da es als zentrales Atom aufgrund der fünffachen Koordination in der thermischen Bewegung die geringste Bewegungsfreiheit besitzt. Die Kohlenstoffketten des Tributylammonium-Kations zeigen ebenfalls eine plausible Abstufung. So haben die Kohlenstoffatome, die am weitesten von dem zentralen Stickstoffatom entfernt sind, die grössten Schwingungsamplituden. Je weiter sich die Kohlenstoffatome in der Kette dem Stickstoffatom nähern, desto geringer wird die Auslenkung und damit um so kleiner die Schwingungsamplitude.

In Tabb.6 sind die Ellipsoide der anisotropen thermischen Bewegung der Wolframatome beschrieben. Aus ihr sind die Lagen der Hauptachsen der Schwingungsellipsoide und damit die Richtungen und Winkel der grössten und kleinsten Schwingungsamplituden der jeweiligen Atome zu entnehmen, wie sie mit dem Programm ORFEE (48) berechnet wurden.

Die Rechnung zeigt auch hier einen Unterschied zwischen den Wolframatom W 1 und den vier restlichen Wolframatomen W 2 - W 5. W 1 besitzt nicht nur kleinere Eigenwerte für die Auslenkung der drei Hauptachsen, sondern hat auch mit dem ungefähr parallel zur Ebene der Wolframatome W 2 - W 5 ausgerichteten Schwingungsellipsoid eine deutlich andere Schwingungsrichtung (Vergl.Abb.6). Von den Wolframatomen innerhalb der Ebene schwingen die beiden jeweils gegenüberliegenden Atome W 2 und W 4 bzw. W 3 und W 5 fast in der selben Richtung. Die beiden Schwingungsrichtungen unterscheiden sich auf die längste Hauptachse bezogen um einen Winkel von $9o^{o}$.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Temperaturschwingungen kommt es zu starken Verzerrungen innerhalb des Wolframgerüsts. Die hierbei möglichen Schwingungen innerhalb des Anions lassen sich an Hand von Abb.6 nachvollziehen.

Tabelle 6. Ellipsoide der thermischen Bewegung der Wolframatome.

In den Zeilen 1 bis 3 sind die Eigenwerte r_i der Ellipsoide aufgeführt (r = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat der thermischen Vibration in Å-Einheiten). Die Zeilen 4 bis 12 enthalten die Winkel $r_i.e_i$ zwischen den Hauptachsen und einem Orthogonalsystem, dessen Orientierung durch die Vektorbeziehungen $e_1 \parallel \overrightarrow{W\,2, W\,3}$ $e_2 \parallel \overrightarrow{W\,2, W\,3} \times \overrightarrow{W\,2, W\,5}$ und $e_3 \parallel \overrightarrow{W\,2, W\,5}$ gegeben ist.

	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5
r_1	o,2133	o,1987	o,1854	o,1975	o,19o5
r_2	o,2417	o,2743	o,2762	o,2631	o,2663
r_3	o,27o1	o,3178	o,31o6	o,292o	o,3o32
r_1,e_1	17o	85	164	72	161
r_1,e_2	82	119	82	111	72
r_1,e_3	96	29	76	28	84
r_2,e_1	81	143	1o5	21	1o3
r_2,e_2	65	123	123	73	117
r_2,e_3	153	1o3	142	1o2	149
r_3,e_1	86	126	91	1oo	77
r_3,e_2	26	47	34	27	33
r_3,e_3	64	64	124	65	12o

6. Zusammenfassung

Tributylammoniumdekawolframat kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a = 12,149 Å, b = 13,185 Å, c = 24,849 Å und β = 95,36° enthält zwei Formeleinheiten.
Die Kristallstruktur wurde für das Wolframgerüst mit Hilfe der Harkersymmetrie und einer FO-Fouriersynthese, für die Leichtatome Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff mit einer dreidimensionalen Differenzfouriersynthese gelöst. Dazu wurden für die Bestimmung der Schweratomlagen aus integrierten Weißenberg-Aufnahmen 1272 kristallographisch unabhängige Reflexintensitäten ausgewertet, für die Bestimmung der Gesamtstruktur 4973 Diffraktometerdaten. Das Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis auf einen Zuverlässigkeitsindex von 7,7% verfeinert, wobei für die Wolframatome anisotrope Temperaturfaktoren berechnet wurden.
Das Anion $W_{10}O_{32}^{4-}$ ist ein neuer Strukturtyp in der Polyanionenchemie. Isolierte $W_{10}O_{32}^{4-}$ - Anionen treten mit dem Kation $[HN(C_4H_9)_3]^+$ über das Proton in Wechselwirkung.
Im Dekawolframatanion sind jeweils fünf WO_6-Oktaeder über gemeinsame Kanten verbunden. Jeweils zwei von diesen Fünfereinheiten sind über vier gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Im Zentrum des Dekawolframatanions befindet sich ein oktaedrischer Hohlraum. In den Fünfereinheiten gehört das zentrale Sauerstoffatom allen fünf WO_6- Oktaedern gemeinsam an.
Der Wolfram-Wolfram-Abstand beträgt im Mittel 3,265 Å für die vier in einer Ebene liegenden Oktaeder und 3,288 Å für die vier in der Ebene liegenden Oktaeder zu dem über dieser Ebene liegenden Oktaeder. Im Anion treten vier verschiedene Wolfram-Sauerstoff-Bindungen auf. Sie betragen im Mittel 1,71 Å für die endständig gebundenen Sauerstoffatome, 1,94 Å für die über Oktaederkanten verbrückten Sauerstoffatome, 1,9o Å für die über Oktaederecken verbrückten Sauerstoffatome und 2,32 Å für die Bindung an den zentralen Sauerstoff. Für das Kation wurden Bindungsabstände und - winkel bestimmt, die denen organischer Trialkylamine entsprechen.
Die errechneten Temperaturkoeffizienten und Richtungen der Hauptachsen der Schwingungsellipsoide stimmen in sinnvoller Weise mit dem diskutierten Strukturmodell überein.

7. Literaturverzeichnis

1) J.F.DUNCAN u. D.L.KEPERT, J.Chem.Soc.(London) 2o5 (1962)

2) O.GLEMSER u.K.H.TYTKO, Z.Naturforsch. 24b, 648 (1969)

3) O.GLEMSER u. W.HÖLTJE, Angew.Chem. 78, 756 (1966)

4) O.GLEMSER u. K.H.TYTKO, Chimia 23, 494 (1969)

5) D.L.KEPERT, Inorg.Chem.8, 1556 (1969)

6) O.GLEMSER u. K.H.TYTKO, Z. Naturforsch.26b, 659 (1971)

7) G.JANDER u. U.KRUERKE, Z.anorg.allg.Chem. 265, 244 (1951)

8) O.GLEMSER, W.HOLZNAGEL, W.HÖLTJE u. E.SCHWARZMANN
Z.Naturforsch. 2ob, 725 (1965)

9) F.CHAUVEAU, M.BOYER u. B.LE MEUR
C.r.Acad.hebd.Séances Sci 268, 479 (1969)

1o) J.FUCHS u.K.F.JAHR, Z. Naturforsch. 23b, 138o (1968)

11) E.BIRKHOLZ, J.FUCHS, W.SCHILLER u. H.P.STOCK
Z.Naturforsch. 26b, 365 (1971)

12) International Tables for X - ray Crystallography,
Vol.2, 3o2 (1959)

13) International Tables for X - ray Crystallography,
Vol.1, 98 (1959)

14) C.L.CHRIST, Am.Mineral. 41, 569

15) X - Ray 63, Program System for X - Ray Crystallography
The Depts. of Chemistry at the University of Washington,
Seattle, and the University of Maryland, 1965

16) H.HARTL, W.FREIWALD, W.SCHILLER u. J.FUCHS
Z.Naturforsch. 26b, 364 (1971)

17) X - Ray 67, Program System for X - Ray Crystallography
Comp.Science Center University of Maryland, 1967

18) H.P.HANSON, F.HERMAN, J.D.LEA u. S.SKILLMAN
Acta Cryst. 17, 1o4o (1964)

19) D.T.CROMER, Acta Cryst. 18, 17 (1965)

2o) J.M.BUERGER, Vector Space, S. 126, New York 1959

21) E.HELLNER, Z.Kristallogr. 1o8, 64 (1956)

22) D.HARKER, J.Chem.Phys. 4, 381 (1936)

23) G.RUBAN, AED 8, Ein Programm zur Herstellung eines Eingabe-
lochstreifens (unveröffentlicht)

24) G.RUBAN, AEDALS, Ein Programm zur Verarbeitung eines Ausgabe-
lochstreifens

25) Rechenprogramm ORTEP, A FORTAN Thermal Ellipsoid Plot
Program for Crystal Structure Illustrations.
C.K.JOHNSON, Juni 65, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge Tennessee.

26) F.JELLINIK, Acta Cryst. 11, 677 (1958)

27) G.I.FINCH, A.G.QUARREL u.H.WILMAN, Trans.Farad.Soc. 31, 1o5o (1935)

28) W.HOPPE, Naturwiss. 42, 484 (1955)

29) H.FAXÉN, Z.Physik 17, 266 (1923)

3o) I.WALLER, Z.Physik 17, 398 (1923)

31) G.I.FINCH, Proc.Roy.Soc. (London), Ser. A179, 67 (1941)

32) W.HOPPE, Advances in Structure Research by Diffraction Methods I, Braunschweig, New York und London 1964,Seite 9o

33) I.L.AMOROS, M.L.CANUT u. A.DE ACHA, Z.Kristallogr. 114, 39 (196o)

34) G.HENNING u. A.HÜLLEN, Z.Kristallogr. 13o, 162 (1969)

35) H.T.EVANS JR.,A.G.SWALLOW u. W.H.BARNES J.Am.Chem.Soc. 86, 42o9 (1964)

36) R.MATTES, H.BIERBÜSSE u. J.FUCHS Z.anorg.allg.Chem. 385, 23o (1971)

37) F.A.COTTEN u. G.WILKINSON Anorg.Chem.S.88o Verlag Chemie, Weinheim 1968

38) D.D.DEXTER u. J.V.SILVERTON, J.Am.chem.Soc.9o, 3589 (1968)

39) R.ALLMANN, Acta Cryst.B 27, 1393 (1971)

4o) H.D'AMOUR u. R.ALLMANN, Z.Kristallogr. 136, 23 (1972)

41) W.FREIWALD u. J.FUCHS, in Vorbereitung

42) G.ANDERSON, Acta Chem. Scand. 7, 154 (1953)

43) B.O.LOOPSTRA u. P.BOLDRINI, Acta Cryst. 21, 158 (1966)

44) H.R.ALLCOCK, E.C.BISSEL u. E.T.SHAWL, J.Am.Chem.Soc. 94, 86o3 (1972)

45) H.SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorg.Chemie S.15, Springer Verlag 1966

46) J.W.LINNET, J.chem.Soc. (London) 3761 (1969)

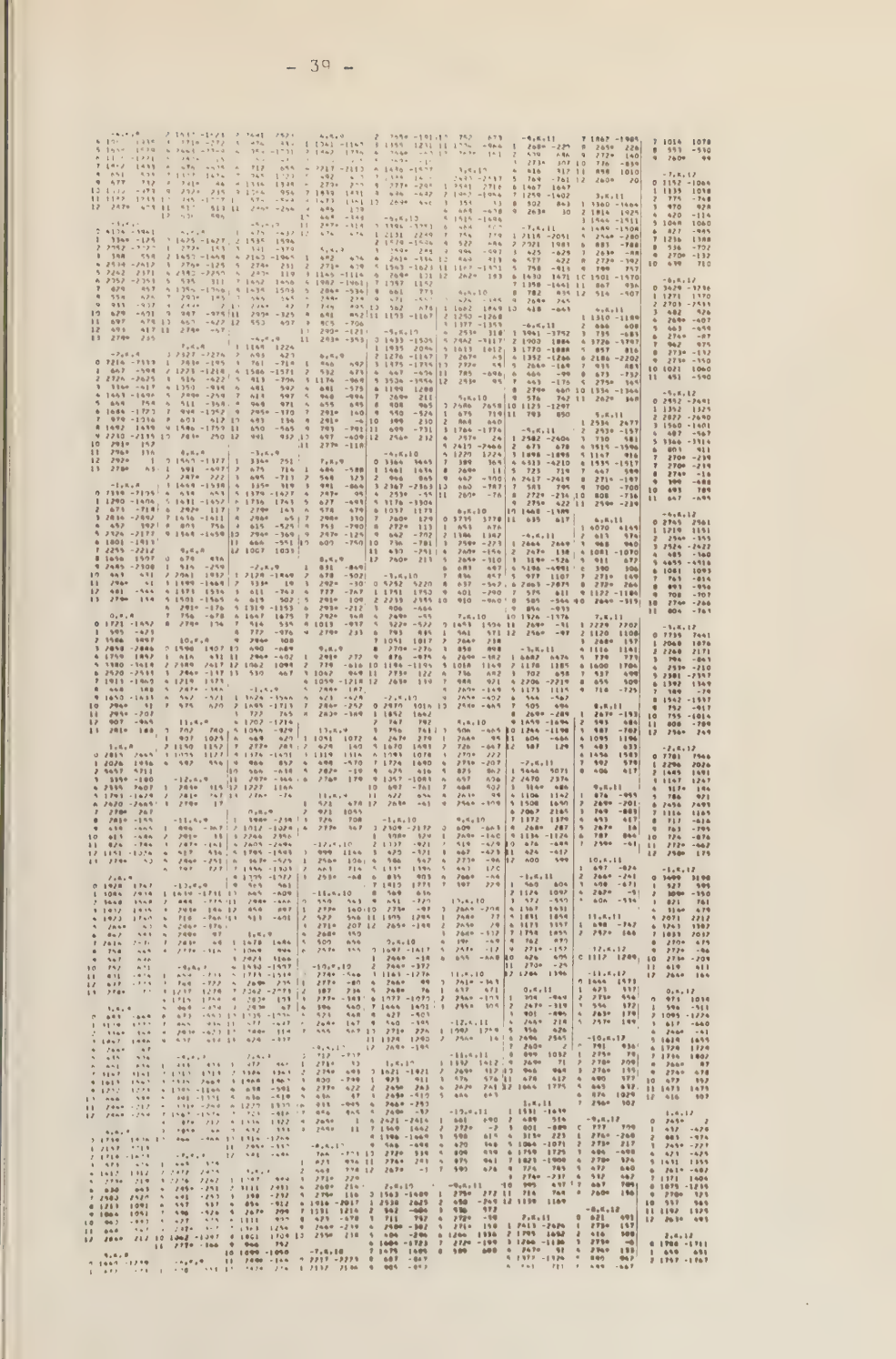
47) W.GIBBS, Ber.1o, 1384 (1877)

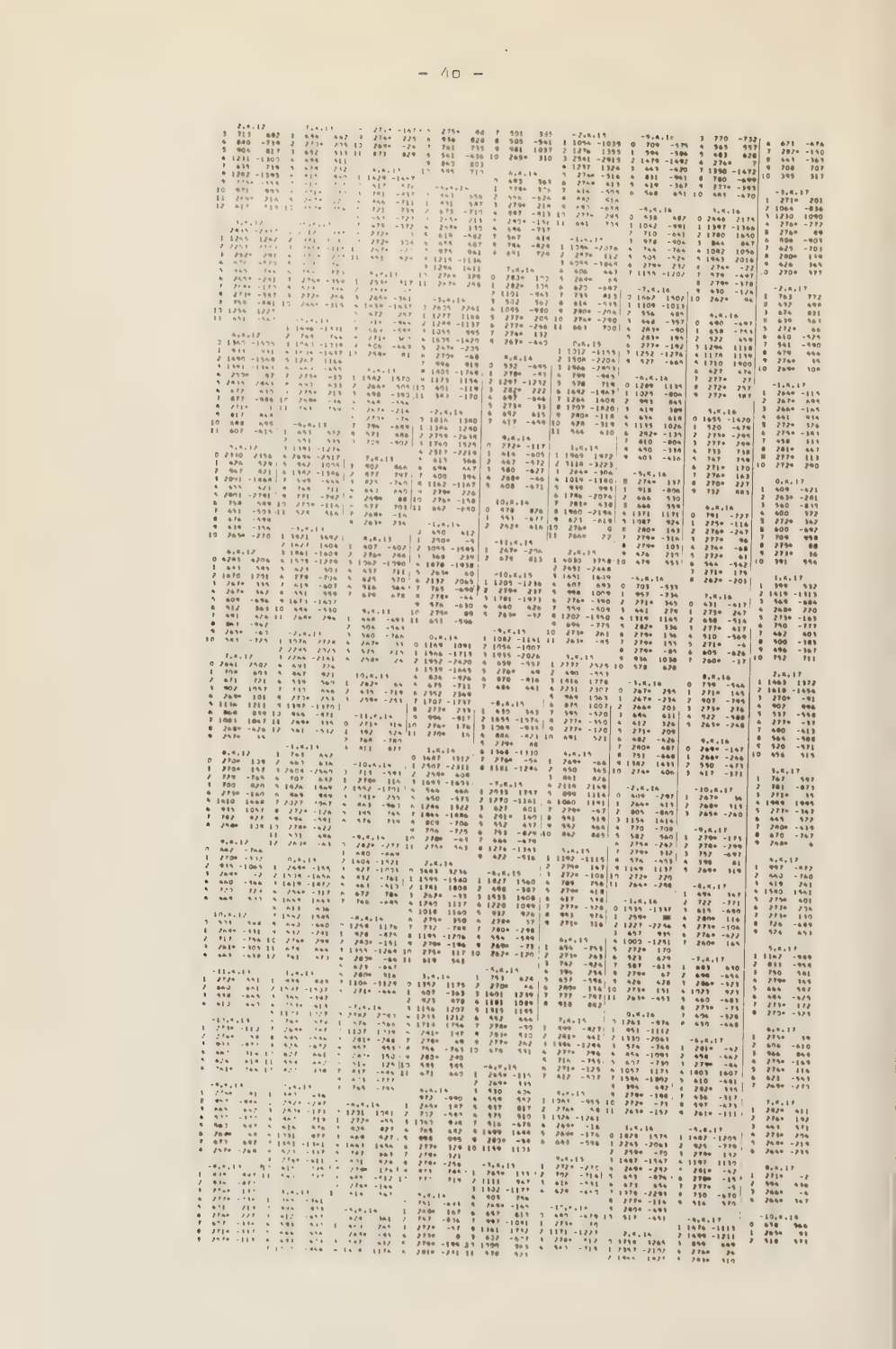
48) Rechenprogramm ORFFE von W.R.BUSING, K.O.MARTIN u. H.A.LEVY, A Fortran crystallographic Function and Error - Program, ORNL - TM - Oak Ridge, Tennessee 1964

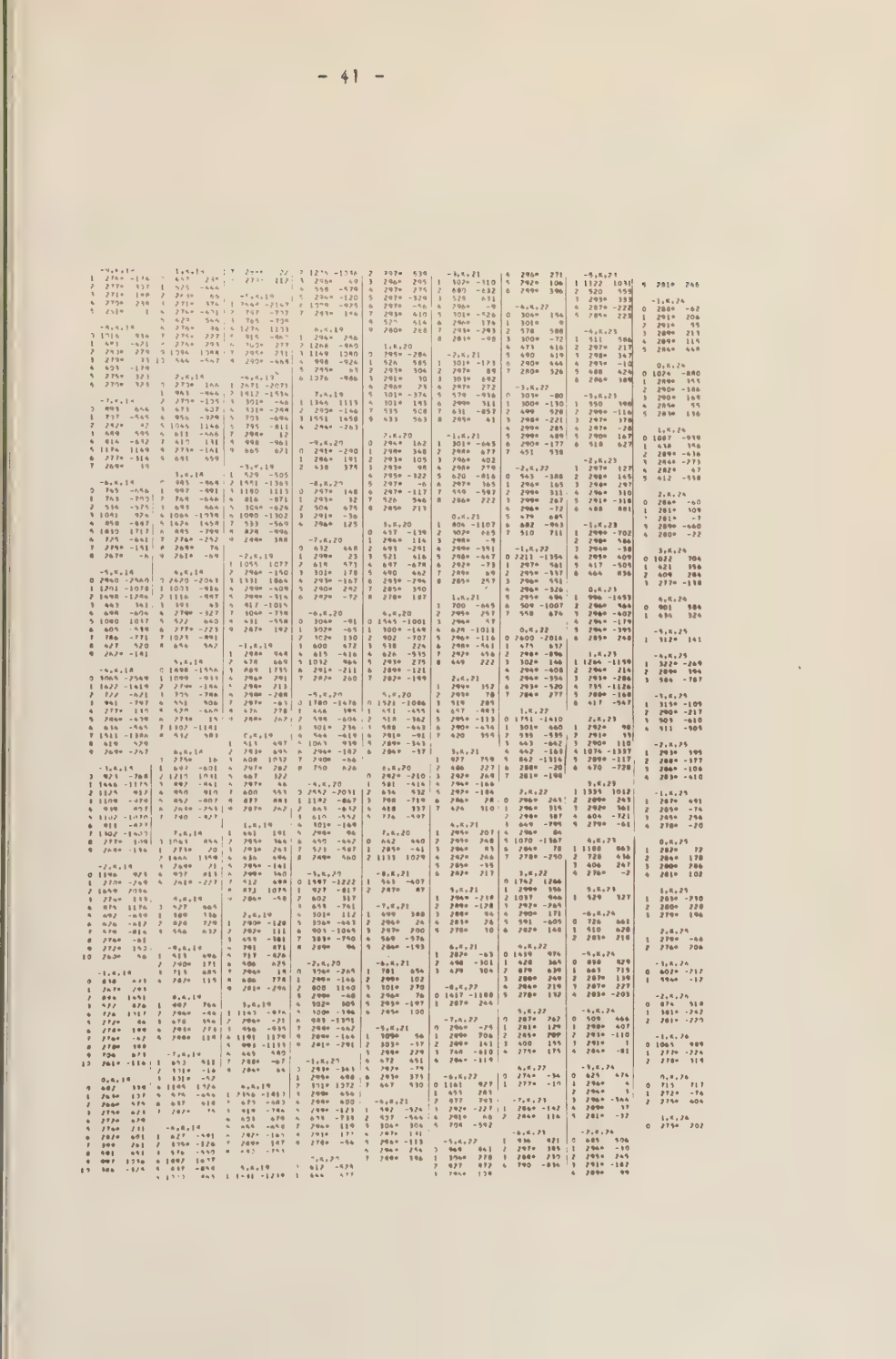
49) HANDBOOK of Chemistry and Physics 48th Edition F146

8. Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch einen Stern hinter dem FC-Wert gekennzeichnet. Die FO und FC-Werte sind jeweils mit 10 multipliziert.







9. Anhang

Tabelle 7.

W-O-Abstände und O-O-Abstände innerhalb der asymmetrischen Einheit des Polyanions in Å. Die Bezifferung bezieht sich auf Abb.7.

O 1	– W	1	1,76	O 6	– W	1	2,31	O 1o	– W	4	1,69
	O	2	2,85		W	2	2,33		O 12		2,88
	O	4	2,81		W	3	2,28		O 14		2,78
	O	7	2,83		W	4	2,29		O 15'		2,72
	O	8	2,81		W	5	2,34				
					O	7	2,68	O 11	– W	2	1,95
O 2	– W	1	1,85		O	8	2,68		W	3	1,89
	W	3	2,o5		O 11		2,64		O 15		2,68
	O	3	2,8o		O 12		2,63		O 16'		2,68
	O	6	2,65		O 13		2,64				
	O	7	2,66		O 14		2,63	O 12	– W	3	1,93
	O	8	2,66		O 15		2,93		W	4	1,91
	O 11		2,7o		O 16		2,99		O 15'		2,63
	O 12		2,73		O 15'		2,92		O 16'		2,69
					O 16'		2,97				
O 3	– W	3	1,71					O 13	– W	2	1,95
	O 11		2,82	O 7	– W	1	1,92		W	5	1,87
	O 12		2,83		W	2	1,99		O 15		2,67
	O 16'		2,68		O	9	2,81		O 16		2,67
					O 11		2,77				
O 4	– W	1	1,95		O 13		2,67	O 14	– W	4	1,94
	W	5	2,oo						W	5	1,89
	O	5	2,81	O 8	– W	1	1,86		O 15'		2,71
	O	6	2,75		W	4	2,o6		O 16		2,62
	O	7	2,55		O 1o		2,78				
	O	8	2,65		O 12		2,78	O 15	– W	2	1,92
	O 13		2,67		O 14		2,71		W	2'	1,87
	O 14		2,78								
				O 9	– W	2	1,71	O 16	– W	5	1,94
O 5	– W	5	1,7o		O 11		2,85		W	5'	1,86
	O 13		2,81		O 13		2,93				
	O 14		2,82		O 15		2,76				
	O 16		2,7o								

Lebenslauf

Am 5.Juli 1942 wurde ich, Wolfgang Schiller, als Sohn des Buchhalters Erwin Schiller und seiner Ehefrau Hedwig, geborene Zimmermann, in Berlin geboren.

Von 1948 bis 1954 besuchte ich die Grundschule und anschliessend die Friedrich-Ebert-Schule (1.OWZ) in Berlin-Wilmersdorf. Im Frühjahr 1961 legte ich die Reifeprüfung ab und wurde im Sommersemester 1961 an der Freien Universität Berlin zum Studium der Chemie zugelassen. Nach Bestehen des Vordiploms im Sommer 1964 und der Diplomprüfung im Sommersemester 1968 fertigte ich am Institut für Anorganische Chemie der FU unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.J.Fuchs meine Diplomarbeit an. Seit Mai 1969 arbeite ich am selben Institut an der vorliegenden Dissertation.

Seit Mai 197o bin ich als wissenschaftlicher Assistent im quantitativen Praktikum für Vollchemiker am Institut für Anorganische Chemie beschäftigt.